



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑰ Offenlegungsschrift
⑯ DE 199 36 613 A 1

⑯ Int. Cl.?
C 11 D 1/83

D2

- ⑯ Aktenzeichen: 199 36 613.6
⑯ Anmeldetag: 4. 8. 1999
⑯ Offenlegungstag: 8. 2. 2001

DE 199 36 613 A 1

⑯ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑯ Erfinder:
Artiga González, Rene-Andres, Dr., 40589
Düsseldorf, DE; Lietzmann, Andreas, 40231
Düsseldorf, DE; Liphard, Maria, Dr., 45279 Essen,
DE; Röhl, Wilfried, Dr., 40789 Monheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Verfahren zur Herstellung eines Waschmittels mit löslichem Buildersystem

⑯ Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln, die ein lösliches Buildersystem enthalten und im wesentlichen frei von Aluminosilikaten sind, gefunden, das Granulate zur Verfügung stellt, die gut rieselfähig und lagerbar sind. Bei diesem Verfahren zur Herstellung eines teilchenförmigen Waschmittels, das in wesentlichen Teilen kein Aluminosilicat enthält, wird auf einen Waschmittelbestandteil, der Aniontensid und Buildersubstanzen enthält, zur Erhöhung des Anionentensidgehalts eine Anionentsidsäure aufgesprührt.

DE 199 36 613 A 1

Beschreibung

Die Erfindung beschäftigt sich mit einem Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln, die ein lösliches Buildersystem enthalten und im wesentlichen frei von Aluminosilicaten sind.

- 5 Buildersubstanzen gehören heute zu den wichtigsten Stoffklassen für den Aufbau von Wasch- und Reinigungsmitteln. Als Hauptanforderungen an Builder sind vor allem die Wasserrührung, die Verstärkung der Waschwirkung, eine Vergrauungsinhibition und die Schmutzdispergierung zu nennen. Builder sollen zu der für den Waschprozeß notwendigen Alkalität beitragen, ein hohes Aufnahmevermögen für Tenside zeigen, die Wirksamkeit der Tenside verbessern, positive Beiträge zu den Eigenschaften der Feststoffprodukte beispielsweise in Pulverform liefern, und damit strukturbildend wirken oder auch die Stanzproblematik senken. Diese unterschiedlichen Anforderungen lassen sich üblicherweise mit nur einer Builderskomponente allein nicht erfüllen, so daß im Regelfall auf ein System von Buildern und Co-Buildern zurückgegriffen wird.

In großem Umfang werden Aluminosilicate, insbesondere das wasserunlösliche Natriumaluminosilicat Zeolith NaA in Waschmitteln eingesetzt. Diese Zeolithe erfordern zwar insbesondere zur Verhinderung von Inkrustationen den Einsatz von Cobuildern, wie polymeren Polycarboxylaten, eignen sich jedoch hervorragend als Träger für Tenside.

- 10 Aus dem Stand der Technik sind zahlreiche Verfahren bekannt, die die Trägerfunktion von Aluminosilicaten zur Einarbeitung von Tensiden in pulverförmigen Waschmitteln nutzen. Diese Mittel können sowohl durch Sprühgetrocknungsverfahren hergestellt werden, die von Zeolith und tensidhaltigen Slurries ausgehen, als auch über Granulationsverfahren, bei denen Feststoffe, wie insbesondere die Zeolithe, vorgelegt und dann mit flüssigen oder pastenförmigen Tensidzubereitungen beaufschlagt werden. Sollen Zeolith-reduzierte oder sogar Zeolith-freie Waschmittel hergestellt werden, so tritt das Problem auf, daß die physikalischen Eigenschaften wie Lagerfähigkeit und Rieselfähigkeit der Mittel mit sogar Zeolith-freiem Waschmittel hergestellt werden, so tritt das Problem auf, daß die physikalischen Eigenschaften wie Lagerfähigkeit und Rieselfähigkeit der Mittel mit abnehmenden Zeolithgehalt schlechter werden. Die Produkte neigen aufgrund des Tensidgehalts zum Verkleben.

- 15 25 Mit Wasch- oder Reinigungsmitteln mit reduziertem Gehalt an Zeolithen befaßt sich die DE-A-44 42 977. Es werden extrudierte Wasch- oder Reinigungsmittel mit Schuttgewichten oberhalb 600 g/l hergestellt, welche anionische und gegebenenfalls nichtionische Tenside sowie wasserlösliche Buildersubstanzen wie Natriumcarbonat und amorphes Natriumsilicat in dem Maße enthalten, daß auf Zeolith teilweise oder ganz verzichtet werden kann, ohne daß es bei der Extrusion zu verfahrenstechnischen Problemen bei der Herstellung dieser Mittel kommt. Dies wurde dadurch erreicht, daß bei einer Beschränkung des Gehalts an Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) im Mittel auf kleiner 19 Gew.-% der Gehalt aus der Summe an Natriumcarbonat und amorphem Natriumsilicat (jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) 10 bis 40 Gew.-% beträgt, wobei das Gewichtsverhältnis Natriumcarbonat zu Natriumsilicat im Bereich von 5 : 1 bis 1 : 10 liegt und das eingesetzte Natriumcarbonat mindestens teilweise in Form eines Granulats vorgelegen hat.

- 30 35 In der internationalen Anmeldung Wo 98/54289 werden rieselfähige Pulver mit hohem Tensid- und niedrigem Buldegehalt, und insbesondere niedrigem Zeolithgehalt, erhalten, indem das Basisgranulat zumindest teilweise durch separate Granulate ersetzt wird, die einzelne Inhaltsstoffe in hochkonzentrierter Form enthalten. Bevorzugt werden Mittel werden aus Anionentsidgranulaten, die mindestens 60 Gew.-% Anionentsid enthalten, Nictensidgranulaten, die mindestens 20 Gew.-% Nictensid enthalten, und Buldegranulaten, die maximal 10 Gew.-% Tensid enthalten, zusammengesetzt.

- 40 45 In der älteren deutschen Patentanmeldung 198 58 887.9 wird ein Verfahren zur Herstellung eines Wasch- und/oder Reinigungsmittelkompakts mit einer Schuttgewichtsoberhalb 700 g/l beschrieben, bei dem eine wäßrige Zubereitung eines amorphen Natriumsilicats mit einem Modul Na_2O zu SiO_2 von 1 : 2 bis 1 : 3,3 und eines polymeren Polycarboxylates mit $M = 500$ bis 10 000 g/Mol gemeinsam mit anderer Wasch- und/oder Reinigungsmittelinhaltstoffen in einer Trockeneinrichtung versprühlt und ggf. gleichzeitig mit der Trocknung granuliert wird. Das resultierende Basiswaschmittel wird nach optionaler Zusammischung weiterer Inhaltsstoffe kompaktiert. Bevorzugt wird der Silicat-Polymer-Slurry sprühgetrocknet und die Kompaktierung findet als Extrusion statt. Die so hergestellten Mittel weisen verringerte Zeolithmengen auf oder sind ganz Zeolith-frei, enthalten dafür als Hauptbuilder ein amorphes Silicat in Mengen von 15 bis über 20 Gew.-% und geringe Mengen Soda.

- 50 55 Ein Verfahren, bei dem ein Wasch- oder Reinigungsmittel, welches ein lösliches Buildersystem, das als Hauptbuilder Alkalicarbonat aufweist, enthält, in Form gut riesel- und lagerfähiger Granulat erhalten wird, ist in der Literatur bislang nicht beschrieben. In der älteren deutschen Patentanmeldung 199 12 798.9 wird ein solches Wasch- und Reinigungsmittel beschrieben, das frei von Phosphaten und Aluminosilicaten ist. Neben dem Hauptbuilder Alkalicarbonat enthält das Mittel im löslichen Buildersystem Silicate, Phosphonate, polymere Polycarboxylate mit einer Molmasse < 10 000 g/Mol und ggf. eine sauer wirkende Komponente. Zu den Vorteilen dieses löslichen Buildersystems zählen eben seine hervorragende Löslichkeit, im Vergleich zu Zeolith-haltigen Mitteln geringere Rückstände auf der Wäsche und eine verbesserte Vergrauungsinhibition. Darüber hinaus bietet dieses Buildersystem die Möglichkeit es im Verhältnis zum Tensidgehalt des Waschmittels niedrig zu dosieren und eignet sich insbesondere für Waschmittel mit hohem Tensidgehalt.

- 60 65 Gerade bei solchen Waschmitteln mit hohem Tensidgehalt und verringertem Buldegehalt, wobei die verwendeten Builder zusätzlich noch schlechtere Trägereigenschaften als die klassischen Zeolithe aufweisen, ergeben sich Probleme bei der Herstellung. Wendet man die aus dem Stand der Technik für Zeolith-haltige Mittel empfohlenen Verfahren zur Herstellung eines solches Waschmittels an, so sind die Produkte nur schlecht rieselfähig, verklumpen beim Lagern und lassen sich folglich auch nur schlecht in die Waschmaschine einspielen.

- 70 Jezt wurde ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln, die ein lösliches Buildersystem enthalten und im wesentlichen frei von Aluminosilicaten sind, gefunden, das Granulat zur Verfügung stellt, die gut rieselfähig und lagerbar sind.

- 75 80 Ein erster Gegestand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung eines teichenförmigen Waschmittels, das im wesentlichen kein Aluminosilicat enthält, wobei auf einen Waschmittelbestandteil, der Anionentsid und Buildersubstanzen enthält, zur Erhöhung des Anionentsidgehalts eine Anionentsidsäure aufgesprüht wird.

Insbesondere sind solche Verfahren bevorzugt, bei deren Durchführung in mindestens 2 verschiedenen Verfahrensschritten Anionentsäuren zugegeben werden. Dabei ist es insbesondere von Vorteil, wenn die Anionentsäure in einem Mischer auf den Waschmittelbestandteil, der Anionentensid und Buildersubstanzen entfällt, aufgesprührt wird. Vorgezugsweise wird dabei gleichzeitig mit dem Aufsprühen eine Granulation durchgeführt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Waschmittelbestandteil, der Anionentensid und Buildersubstanzen entfällt, um ein sprühgetrocknete Basisgranulat.

In einer bevorzugten Variante dieser Ausführungsform wird a) ein Slurry der zur Sprührocknung geeignete Waschmittelbestandteile enthält in einem Trockenurm versprüht und auf einen Wassergehalt von maximal 20 Gew.-% getrocknet, b) das sprühgetrocknete Basisgranulat mit einem Alkalisalz vermischt, c) auf das Gemisch eine Anionentsäure aufgesprüht, und d) dem Compound werden optional weitere Granulate zugesetzt.

In dem Slurry werden dabei vorzugsweise saure Vorstufen, wie Anionentsäuren, Phosphonsäuren und ggf. saure oder teilneutralisierte Polymere eingesetzt, die mit einem Neutralisationsmittel behandelt werden. Bevorzte Neutralisationsmittel sind dabei Alkalihydroxide, insbesondere Natriumhydroxid, oder Alkalicarbonat, insbesondere Natriumcarbonat. Neben diesen neutralisierten Inhaltsstoffen enthält der Slurry üblicherweise bereits das Alkalisilikat, Teile des Alkalicarbonats sowie ggf. Natriumsulfat. Der Wassergehalt der zur Sprührocknung eingesetzten Slurries liegt üblicherweise im Bereich von 20–50%. Dabei kann die Slurryherstellung und Sprührocknung wie in der europäischen Patentmeldung EP-A-0273688 beschrieben erfolgen. Es kann jedoch auch bevorzugt sein, die bei der Neutralisation der sauren Vorstufen freiwerdenden Neutralisationswärme direkt zur Heizung der Slurries zu nutzen.

Zu den Anionentensiden, die in Form der Säurevorstufen in dem Verfahren eingesetzt werden können, zählen insbesondere Sulfonate und Sulfate, aber auch Seifen.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C_9-C_{13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxylalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus $C_{12}-C_{18}$ -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht.

Geignet sind auch Alkanosulfonate, die aus $C_{12}-C_{18}$ -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden.

Geignet sind auch die Ester von α -Sulfotetrasäuren (Estersulfonate), z. B. die α -sulfonierte Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgkettsäuren, die durch α -Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden, in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um die α -sulfonierte Ester der hydrierten Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgkettsäuren, wobei auch Sulfonierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht überhalb etwa 2 bis 3 Gew.-%, vorhanden sein können. Insbesondere sind α -Sulfotetrasäurealkylester bevorzugt, die eine Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufweisen, beispielsweise Methylester, Ethylester, Propylester und Butylester. Mit besonderem Vorteil werden die Methylester der α -Sulfotetrasäuren (MBS), aber auch deren verseifte Disalze eingesetzt.

Weitere geeignete Anionentenside sind sulfatierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden.

Als Alken(eny)sulfate werden die Alkaniumsalze der Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der $C_{12}-C_{18}$ -Fettalkohole beispielsweise unter Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der $C_{10}-C_{14}$ -Oxosäurealkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alken(eny)sulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradketigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adiquaten Verbindungen auf der Basis von fettsäurem Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind $C_{12}-C_{16}$ -Alkylsulfate und $C_{12}-C_{15}$ -Alkylsulfate sowie $C_{14}-C_{15}$ -Alkylsulfate insbesondere bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Anionentenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradketigen oder verzweigten C_7-C_{21} -Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C_9-C_{11} -Alkohole mit dem Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder $C_{12}-C_{18}$ -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumnverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Bevorzugte Anionentenside sind auch die Salze der Alkylsulfobenzensäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_9 bis C_{18} -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Rest sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingegarter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylykette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäure-Derivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycine (Sarkoside) in Betracht. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Sarksoids bzw. die Sarksosine und hier vor allem Sarksosine von höheren und gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren wie Oléylsarkosinat.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydroxyl Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgkettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Zusammen mit diesen Seifen oder als Ersatzmittel für Seifen können auch die bekannten Alkenylierbernsteinsäuresalze eingesetzt werden.

DE 199 36 613 A 1

Dabei werden die genannten Tenside in dem erfindungsgemäßen Verfahren in Form ihrer Säurevorstufen auf einen Waschmittelbestandteil aufgesprühlt. Die Neutralisation zu den Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalzen bzw. zu löslichen Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanol-amin, erfolgt während des erfindungsgemäßen Verfahrens. In dem Waschmittel liegen die anionischen Tenside in Form ihres Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in

5 Form der Natriumsalze vor.

Darüberhinaus enthält der Waschmittelbestandteil, auf den die Anionentensäuren aufgesprühlt werden, ebenfalls Anionentenside aus den genannten Verbindungsklassen. Die ursprüngliche Einarbeitung der Anionentenside in diesen Waschmittelbestandteil kann dabei nach den verschiedensten denkbaren Methoden erfolgen. Insbesondere können hier ebenfalls die Säurevorstufen verwendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform, bei der es sich bei dem Bestandteil um ein sprühgetrocknetes Basisgranulat handelt, werden die Anionentenside über einen Slurry eingebracht. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, wenn die Anionentenside, wie oben beschrieben ist, in Säureform in diesen Slurry eingebracht werden und erst im Gemisch mit anderen Waschmittelbestandteilen neutralisiert werden.

In den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mitteln, sind anionische Tenside vorzugsweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% enthalten. Bevorzugt sind in den Mitteln dabei Alkylbenzolsulfonat, Alkylsulfate oder Mischungen davon enthalten. Weiterhin ist es bevorzugt, wenn die Mittel neben anderen Anionentensiden auch Seife enthalten. Dabei wird in einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens nur eine Tensidvorstufe auf den Waschmittelbestandteil aufgesprühlt, obwohl das resultierende Mittel durchaus mehrere Anionentenside enthält. Insbesondere ist es bevorzugt, wenn Alkylbenzolsulfosäure als Tensidvorstufe aufgesprührt wird.

10 Handelt es sich bei dem Waschmittelbestandteil um ein sprühgetrocknetes Basisgranulat, so ist es bevorzugt, daß dieses Basisgranulat bereits die übrigen Anionentenside enthält. Bei der Sprührohrtechnik wird dabei ein Basisgranulat erhalten, das einen Wassergehalt von maximal 20 Gew.-% aufweist. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung wird das Basisgranulat bei der Sprührohrtechnik auf einen Wassergehalt von maximal 15 Gew.-%, vorzugsweise auf maximal 12 Gew.-%, getrocknet. Dieses sprühgetrocknete Basisgranulat wird in einem nächsten Schritt mit Alkalisalz vermischt.

15 Dabei handelt es sich in einer bevorzugten Ausführungsform bei dem Alkalisalz um ein Alkalicarbonat oder ein Alkalsulfat oder ein Alkaliphosphat, insbesondere ein Alkalitripolyphosphat, oder Mischungen aus diesen Salzen. Dabei ist es wiederum bevorzugt, wenn die jeweiligen Natriumsalze eingesetzt werden. Alkalitripolyphosphat wird vorzugsweise dann eingesetzt, wenn in dem herzustellenden Mittel ein Phosphat-basiertes Buildersystem enthalten sein soll. Soll das Mittel ein lösliches Buildersystem auf Carbonat-Silicat-Basis enthalten, so ist es bevorzugt, wenn hier Alkalicarbonat ggf. in Mischungen mit Alkalsulfat eingesetzt wird. Prinzipiell eignen sich zur Zumischung alle Salze, die geeignet sind Wasser zu binden, dabei ist es jedoch bevorzugt, wenn das Verhältnis von Basisgranulat zu zugesetzten Salzen mindestens 5 : 1, vorzugsweise sogar mindestens 10 : 1, insbesondere mehr als 15 : 1 beträgt. Wird Phosphat zugemischt, so kann es jedoch auch bevorzugt sein, die gesamte Menge Phosphat in diesem Schritt zuzugeben. Dann liegt das Verhältnis Basisgranulat zu zugesetzten Salzen üblicherweise in Verhältniszahlen 2 : 1 bis 1 : 1.

20 25 Anschließend wird auf dieses Gemisch weitere Anionentensäure aufgesprühlt, wobei zusätzlich auch weitere Inhaltsstoffe, wie nichtionische Tenside aufgesprühlt werden können, in einer bevorzugten Ausführungsform wird die Anionentensäure in Mischung mit nichtionischen Tensiden versprüht. Dieser Schritt dient in erster Linie der Erhöhung des Anionentensidgehalts im Basisgranulat. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Schritte des Mischens mit Alkalisalzen und des Aufsprühens der Anionentensäure in einem Mischer durchgeführt. Insbesondere ist es dabei bevorzugt, daß die Anionentensäure in einem Mischer auf das sprühgetrocknete Basisgranulat aufgesprühlt wird und gleichzeitig mit dem Aufsprühen granuliert wird. Als Mischer eignen sich dabei die unterschiedlichsten Mischer und Granuliervorrichtungen. Geeignete Misch- und Granuliervorrichtungen sind beispielsweise Anlagen vom Typ eines Eirich®-Mischers, eines Lödige-Mischers, wie beispielsweise eines Pflegeschaar-Mischers der Firma Lödige, oder eines Mischers der Firma Schugt. Geeignete Pflegeschaarmischer weisen als Umlaufgeschwindigkeit der Mischorgane vorzugsweise Geschwindigkeiten zwischen 2 und 7 m/s auf, während andere geeignete Mischer Umlaufgeschwindigkeiten von 3 bis 50 m/s, insbesondere zwischen 5 und 20 m/s aufweisen. Für die Durchführung dieses Verfahrensschritts geeignete Mischer sind beispielsweise Eirich®-Mischer der Serien R oder RV (Warenzeichen der Maschinenfabrik Gustav Eirich, Hardheim), der Schugt Fleximix, die Fukae® FS-G-Mischer (Warenzeichen der Fukae Powtech, Kogyo Co., Japan), die Lödige® FM-, KM- und CB-Mischer (Warenzeichen der Lödige Maschinenbau GmbH, Paderborn) oder die Drais®-Serien Toder K-T (Warenzeichen der Drais-Werke GmbH, Mannheim).

30 35 Während des Compoundierens des sprühgetrockneten Basisgranulats steigt in bevorzugten Ausführungsformen nicht nur dessen Anionentensidgehalt, sondern auch die Teilchengröße der Granulatkörper an. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das sprühgetrocknete Basisgranulat ein Schüttgewicht aus dem Bereich 300 bis 600 g/l auf; während das Compound nach dem Aufsprühen der Anionentensäure ein im Vergleich zum Basisgranulat erhöhtes Schüttgewicht besitzt. Es ist jedoch in Abhängigkeit von den Verfahrensbedingungen auch möglich, daß zwar die Teilchengröße des sprühgetrockneten Basisgranulats bei der Compoundierung ansteigt, dessen Schüttgewicht aufgrund der Oberflächenbeschaffenheit der Teilchen jedoch gleich bleibt oder absinkt. In bevorzugten Ausführungsformen steigen jedoch sowohl Teilchengröße als auch Schüttgewicht an. Insbesondere ist es dabei bevorzugt, wenn das Schüttgewicht während der Compoundierung um mindestens 50 g/l, vorzugsweise um mindestens 100 g/l ansteigt. Die resultierenden 40 45 50 Waschmittel weisen nach dem optionalen Zusatz weiterer Granulate von Waschmittelinhaltsstoffen üblicherweise ein Schüttgewicht aus dem Bereich 400 bis 900 g/l auf. Wobei typische Schüttgewichte im Bereich von 500 bis 800 g/l liegen, besonders bevorzugt sind dabei Schüttgewichte oberhalb 550 g/l. Zu den zugesetzten Granulaten können dabei insbesondere Compounds, die nichtionische Tenside enthalten, und/oder Compounds, die Bleichmittel enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein teilchenförmiges Waschmittel, das im wesentlichen kein Aluminosilicat enthält, und dadurch gekennzeichnet ist, daß es ein Basisgranulat enthält, das im wesentlichen sprühgetrocknet ist, dessen Anionentensidgehalt jedoch nach der Sprührohrtechnik nochmals erhöht wurde.
60 65 70 75 80 85 90 95 100 Die Herstellung dieses Waschmittels erfolgt dabei wie bereits oben beschrieben. Neben den ebenfalls bereits beschriebenen Anionentensiden enthält das Mittel weitere übliche Waschmittelbestandteile, insbesondere jedoch ein im wesentlichen

chen Aluminosilicat-freies Buildersystem. Vorzugsweise handelt es sich bei diesem Buildersystem um ein lösliches Buildersystem.

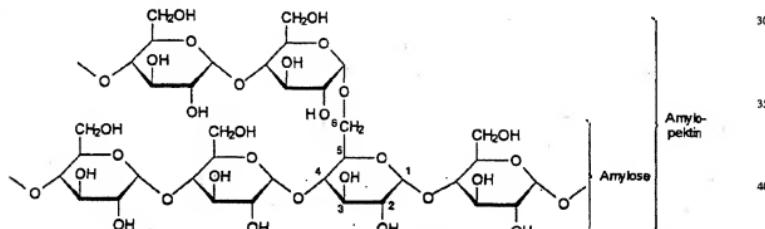
In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich dabei um ein lösliches Buildersystem, wie es in der älteren Deutschen Patentanmeldung 199 12 679.8 beschrieben ist. Es besteht im wesentlichen aus Alkalaisilicat mit einem Modul $M_2O : SiO_2$, wobei M für ein Alkalimetallion steht, aus dem Bereich von 1 : 1,7 bis 1 : 3,3, Alkalicarbonat, polymerem Polycarboxylat mit einer Molmasse kleiner 10000 g/mol, zur Komplexbildung befähigtem Phosphonat und gegebenenfalls eine sauer wirkenden Komponente besteht.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um ein lösliches Buildersystem, das im wesentlichen aus Alkalaisilicat mit einem Modul $M_2O : SiO_2$, wobei M für ein Alkalimetallion steht, aus dem Bereich von 1 : 1,7 bis 1 : 3,3, Alkalicarbonat, oxidativ modifiziertem Oligosaccharid, zur Komplexbildung befähigtem Phosphonat und gegebenenfalls eine sauer wirkenden Komponente besteht. Ein derartiges Buildersystem ist in einer parallel anhängigen Patentanmeldung beschrieben.

Bei dem gemäß dieser Ausführungsform einzusetzenden oxidativ modifizierten Oligosaccharid handelt es sich dabei um eine Verbindung, die aus der Substanzklasse der oxidierten Stärken oder Stärkederivate, insbesondere der thermisch oder enzymatisch abgebauten Stärkederivate, ausgewählt ist. Stärke gehört ebenso wie Glykogen oder Cellulose zu den Homoglykanen. Stärke besteht aus 3 verschiedenen D-Glucopyranose-Polymeren, der Amylose, dem Amylopektin und einer sogenannten Zwischenfraktion, die auch als anomales Amylopektin bezeichnet wird, sowie Wasser (ca. 20%, je nach Sorte und Lagerungsbedingungen), kleineren Mengen Eiweiß, Fetten und esterartig gebundener Phosphorsäure. Der Gehalt der Stärke an diesen Bestandteilen schwankt je nach Sorte. Höhere Pflanzen enthalten 0-40% Amylose bezogen auf die Trockensubstanz. Die Zwischenfraktion steht strukturell zwischen der Amylose und dem Amylopektin. Bei analytischen Bestimmungen der Stärke wird die Zwischenfraktion meist dem Amylopektin zugerechnet.

Amylose besteht aus überwiegend linear α -1,4-glykosidisch verknüpfter D-Glucose. Als Diffusionsamylose bezeichnet man den Teil der Amylose, der in Wasser bei Temperaturen <100°C löslich ist. Bei Temperaturen von 60-70°C erhält man Diffusionsamylose, die frei ist von Amylopektin. Stärke mit mehr als 70% Amylose wird als Hochamylose-Stärke bezeichnet, z. B. Markerßen-Stärke (70% Amylose) und Amylonmais-Stärke (>50% Amylose). Der Wasser- und Amylose-Gehalt von Stärke wird durch NIR-Spektroskopie bestimmt. Die Ketten bilden Doppelhelices.

Amylopektin enthält neben den für Amylose beschriebenen α -1,4-Verknüpfungen auch in einer Menge von 4-6% α -1,6-Bindungen



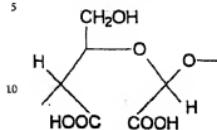
Der durchschnittliche Abstand zwischen den Verzweigungsstellen beträgt etwa 12 bis 17 Glucose-Einheiten. Die Masse ($M_w = 107-108$) entspricht ca. 105 Glucose-Einheiten, womit Amylopektin zu den größten Biopolymeren gehört. Die Verzweigungen sind derart über das Molekül verteilt, daß sich eine Büschelstruktur mit relativ kurzen Seitenketten entwickelt. Zwei dieser Seitenketten bilden jeweils eine Doppelhelix. Durch die vielen Verzweigungsstellen ist Amylopektin in Wasser relativ gut löslich und wird enzymatisch besser abgebaut. Mit steigendem Amylopektin-Gehalt nimmt die Kristallinität eines Stärkekörners zu und die Verkleisterungsenergien steigen an. Stärken, die ausschließlich Amylopektin enthalten (von bestimmten Mais- und Kartoffelsorten), nennt man Wachsvarietäten. Das Aussehen der Stärkekörper ist typisch für diese Stärmpfannen. Amylose liefert Komplexe, in denen organische oder andere Moleküle in der Helixstruktur eingelagert werden; mit Iod bildet sie den blau gefärbten Iod-Stärke-Komplex, dessen Absorptionsmaximum von der Kettenlänge der Amylose abhängt. Amylopektin bildet einen rötlich braunen Komplex mit Iod. Amylose kann von Amylopektin durch Zusatz von n-Butanol zu einer heißen Stärke-Dispersion abgetrennt werden: Beim Abdampfen fällt der Amylose-n-Butanol-Komplex aus.

Stärke ist ein Reservekohlenhydrat, das von vielen Pflanzen in Form von 1-200 mm großen Stärke-Körnern in verschiedenen Pflanzenteilen gespeichert wird, z. B. in Knollen oder Wurzeln [Kartoffeln, Maranta (Arrowroot), Maniok (Tapioka), Batata], in Getreide-Samen (Weizen, Mais, Roggen, Reis, Gerste, Hafer, Sorghum), in Früchten (Kastanien, Eicheln, Erdbeeren, Bohnen und anderen Hülsenfrüchten, Bananen) sowie im Mark (Sagopalme).

Die Gewinnung von Stärke aus pflanzlichen Rohstoffen erfolgt vorzugsweise aus Mehl von Mais, Kartoffeln, Weizen, Reis u. Maniok (Tapioka), wobei die Stärke-Körner nach Abtrennung des Klebers mechanisch auf nassen Wege aus dem Zellverband herausgelöst werden; weltweit ist Mais die bedeutendste Stärke-Stammpflanze.

Oxidationsprozesse an Stärke oder Stärkederivaten, insbesondere Stärkepyrolysaten oder enzymatischen Abbauprodukten der Stärke, können prinzipiell mit jedem geeigneten Oxidationsmittel durchgeführt werden. Dabei können endständige Aldehydgruppen zu Säurefunktionen oxidiert werden und/oder Alkoholfunktionen zu Aldehyd- oder Säurefunktionen oxidiert werden. Bevorzugt eingesetztes oxidativ modifizierte Stärkederivate enthalten jedoch im wesentlichen nur Alkohol und Säurefunktionen. Das Vorliegen von Aldehydfunktionen ist in den erfundsgemäß bevorzugten Stärkederivaten unerwünscht. Prinzipiell zählen zu den oxidierten Stärken jedoch auch die Dialdehydstärken, die bei der

Behandlung von Stärken mit selektiv wirkenden Oxidationsmitteln, wie z. B. Periodsäure, anfallen. Diese Polymere neigen jedoch zur Vernetzung unter Ausbildung wasserunlöslicher Filme. Daher ist ihr Einsatz in erfundungsgemäßen Mitteln weniger bevorzugt und nur in Kombination mit ganz bestimmten Inhaltsstoffen möglich. Werden diese Dialdehydstärken noch weiter bis zur Dicarboxystärken oxidiert, in denen Einheiten des folgenden Typs



als komplexierende Gruppe vorliegen, so können derartige Verbindungen sehr wohl in den erfundungsgemäßen Waschmitteln enthalten sein.

15 Grob zusammenfassend gilt: Eine Vielzahl von Oxidationsmitteln ist für die Oxidation von Polysacchariden, insbesondere von ausschließlich aus Glucos aufgebauten Polyglucosanen gebräuchlich. Genannt seien beispielsweise (Luft)-Sauerstoff, Wasserstoff-Peroxid, Natriumhypochlorit beziehungsweise -bromat. Periodsäure beziehungsweise Feriodate, Blei(IV)-Acetat, Stickstoffdioxid und Cer(IV)-Salze. Diese Oxidationsmittel reagieren sehr unterschiedlich mit den Anhydroglucosineinheiten. So bewirken beispielsweise Perjodate oder Blei(IV)-Acetat eine C-C Spaltung der Anhydroglucose-Ringe; man erhält aus Celulose die sogenannte 2,3-Dialdehydcellulose und analog aus Stärke Dialdehydstärke. Bekannt ist außerdem, daß bei der Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Celulose die Oxidation der primären Alkoholgruppe der Carboxylgruppe die weitaus überwiegende Reaktion ist. Das Oxidationsmittel, in der Regel im Gleichgewicht mit Stickstoffdioxetoxid vorliegend, kann dabei gasförmig oder gelöst in einem inerten organischen Lösungsmittel eingesetzt werden. Auch von der Stärke ausgehend lassen sich entsprechend weitgehend selektive Oxidationen der primären Alkoholgruppe der Anhydroglucosineinheiten zur Carboxylgruppe bewerkstelligen. So ist aus der US-amerikanischen Patentschrift US 2 472 590 die Oxidation von Stärke mit gasförmigem oder in Wasser beziehungsweise in verschiedenen organischen Lösungsmitteln gelöslem Stickstoffdioxid bekannt.

20 Unter diesen Bedingungen erhält man die anähnend vollständige Umwandlung der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen erst nach sehr langen Reaktionszeiten, die unter Umständen bis zu mehreren Tagen betragen können. Außerdem werden bei den bekannten Verfahren hohe Stickstoffdioxidmengen, bezogen auf zu oxidierendes Polysaccharid, benötigt. Aus der internationalen Patentannahme WO 93/16110 ist eine wesentliche Verbesserung der Herstellung derartiger Oxidationsprodukte von Polysacchariden bekannt. Die dort offenkundige Erfindung geht von der Erkenntnis aus, daß Polycarboxylate aus Polysacchariden in einem einfachen Verfahren in hohen Ausbeuten zu gewinnen sind, wenn die Oxidationsreaktion mit Stickstoffdioxid/Stickstoffdioxetoxid in Gegenwart von Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen und vorzugsweise bei erhöhten Drücken durchgeführt wird. Die Formulierung "Stickstoffdioxid/Stickstoffdioxetoxid" steht dabei für das unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen vorliegende Gleichgewichtsgemisch aus Stickstoffdioxid und seinem Dimeren Stickstoffdioxetoxid.

25 Wenn man die in diesem Dokument beschriebene Variante der suspensions- und lösungsmittelfreien Oxidation mit gasförmigem Stickstoffdioxid/Stickstoffdioxetoxid durchführt, erhält man ein selektiv an C₂ oxidiertes Polysaccharid in fester Form. Für den direkten Einsatz als Builder oder Bulksortkomponente (Cobuilder) in Wasch- oder Reinigungsmitteln ist diese wenig wasserlösliche Säureform weniger bevorzugt; man bevorzugt in der Regel den Einsatz des oxidierten Polysaccharids in Form eines wasserlöslichen Salzes, das heißt des Neutralisationsproduktes der bei der Oxidation anfallenden Polycarbonsäure. Diese Neutralisation kann mit wäßriger Base durchgeführt werden. Bei dieser Vorgehensweise gelangt man zu wäßrigen Lösungen des Polycarboxylats, die, wenn man das Polycarboxylat als Feststoff benötigt einen energieaufwendigen Trocknungsschritt notwendig machen. Hinzu kommt, dass bei der Herstellung fester Wasch- oder Reinigungsmittel sein, wenn man einen wäßrigen Aufarbeitungsschritt zur Entfernung von Nitrat und Nitrit direkt nach der eigentlichen Oxidationsreaktion und das Weiterverarbeiten der wäßrigen neutralisierten Polycarboxylatlösung im Rahmen von Sprühtrocknungsprozessen vorsieht. Nachteilig ist hierbei das Auftreten von wäßrigen Polycarboxylatlösungen im Rahmen von Herstellverfahren von Wasch- und Reinigungsmitteln, die das Zusammenmischen von Feststoffkomponenten beinhaltet, da hierbei das Etoffern von Wasser aus der Polycarboxylatlösung und die Überführung des gelösten Polycarboxylats in einen Feststoff unumgänglich ist.

30 Bei einer bevorzugten in der deutschen Patentannahme DE-A-44 26 443 beschriebenen Verfahrensvariante, gemäß der sowohl auf die wäßrige Aufarbeitung der Umsetzungsprodukte von Polysacchariden mit Stickstoffdioxid/Stickstoffdioxetoxid wie auch auf deren Vakuumbehandlung verzichtet werden kann und man dennoch zu Produkten mit akzeptablen niedrigen Nitrat- und Nitritgehalten gelangt, wenn man vor Abschluß der eigentlichen Oxidationsreaktion die Zufuhr des Oxidationsmittels Stickstoffdioxid/Stickstoffdioxetoxid beendet und die Temperatur auf einen Wert oberhalb der Reaktionstemperatur erhöht, erscheint die wäßrige Neutralisation des so hergestellten Polycarbonsäure und die anschließende Trocknung der wäßrigen Polycarboxylatlösung geradezu paradox.

35 Daher ist ein Verfahren zur Herstellung von festen Polycarboxyläsuren aus Polysacchariden durch Oxidation mit gasförmigem Stickstoffdioxid/Stickstoffdioxetoxid unter Umwandlung zumindest eines Teils der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen und wenigstens anteilsweise Neutralisation der entstehenden Carbonsäuregruppen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die feste Polycarbonsäure mit einem festen Neutralisationsmittel vernischt, besonders bevorzugt. Dieses Verfahren ist in der Patentannahme DE-A-195 07 717 beschrieben.

40 Dabei wird die der Neutralisation vorangehende Oxidation des Polysaccharids vorzugsweise so geführt wie in der deutschen Patentannahme DE-A-44 26 443 beschrieben. Dies bedeutet, daß man die Reaktion des zu oxidierenden Polysaccharids mit Stickstoffdioxid/Stickstoffdioxetoxid nur so lange durchführt, daß der gewünschte Oxidationsgrad, das heißt der Umwandlungsgrad der primären Alkoholgruppen in Carboxylgruppen, nur zu höchstens 90%, vorzugs-

DE 199 36 613 A 1

weise zu 60% bis 85% und insbesondere zu 65% bis 80% erreicht wird. Das vollständige Erreichen des gewünschten Oxidationsgrades erfolgt dabei erst in der Nachoxidationsphase, das heißt bei beendeter Stickstoffdioxid/Disstickstoff-oxid-Zufuhr und im Vergleich zur Oxidationsphase um mindestens 10°C, vorzugsweise 15°C bis 80°C und insbesondere 20°C bis 50°C erhöhte Temperatur. Dabei ist darauf zu achten, daß durch die Erhöhung der Temperatur eine Obergrenze von 160°C möglichst nicht überschritten wird, da bei höheren Temperaturen zunehmend Zersetzung beobachtet wurde.

Die vor Erreichen des vollständigen Umsatzes abzubrechende Oxidationsreaktion wird vorzugsweise bei Temperaturen von 30°C bis 70°C, insbesondere von 40°C bis 60°C durchgeführt. Dabei kann Sauerstoff, allein oder im Gemisch mit unter den Reaktionsbedingungen inertem Gas, anwenden sein, dessen Zugabe einmalig beim Reaktionsbeginn oder mehrfach, gewünschtesfalls kontinuierlich, während der Reaktion erfolgen kann. Bei letzterer Reaktionsführung kann die Oxidationsreaktion bekanntlich temperatur- oder druckabhängig über die Sauerstoffidisierung gesteuert werden. Vorzugsweise regelt man die Sauerstoffzugabe so, daß die Reaktionstemperatur im Bereich von 30°C bis 70°C bleibt.

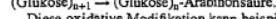
Als inerte, das heißt bei den jeweils gewünschten Verfahrensbedingungen nicht reagierende Gase können Edelgase wie Helium oder Argon und Kohlenstoffdioxid, insbesondere aber Stickstoff, Stickstoffmonoxid und Stickstoffmonoxid, aber auch beliebige Mischungen derartiger Gase eingesetzt werden. Der Sauerstoffgehalt in der Gasmaschinen liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 1 Vol.-% bis 30 Vol.-%, insbesondere von 3 Vol.% bis 10 Vol.-%. Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beinhaltet die Zuführung von Sauerstoff durch das Aufpressen von Luft.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß im Reaktionssystem vor Beginn der Oxidationsreaktion ein Druck von weniger als 10 bar, insbesondere von 2 bar bis 6 bar, bei der gewünschten Reaktionstemperatur durch Aufpressen eines genannten Inertgases eingestellt wird und anschließend Sauerstoff oder ein Gemisch aus Sauerstoff mit einem genannten Inertgas, mehrfach, gewünschtesfalls kontinuierlich, aufgepresst wird. Die Zugabe von Stickstoffdioxid/Disstickstoff-oxid kann dabei vor oder nach der Sauerstoffzugabe beziehungsweise dem Beginn der Sauerstoffzugabe erfolgen. Dabei kann es erforderlich sein, das Reaktionsgefäß nach dem anfänglichen Aufpressen des Inertgases auf die gewünschte Reaktionstemperatur aufzuheizen. Während des Ablaufs der Oxidationsreaktion, die zweckmäßig unter intensiver Durchfrischung der Reaktionspartner erfolgt, kann die Reaktionstemperatur in der Regel ohne äußere Heizung allein durch die Zugabemenge des Sauerstoffs gehalten werden.

Bei dem Oxidationsgeschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens gelangt das Oxidationsmittel aus der Gasphase direkt auf die festen, möglichst intensiv durchmischten Polysaccharidsubstrate zur Einwirkung. Bevorzugt ist dabei die Oxidation in einer Wirbelschicht aus Polysaccharid, deren Wirbelmittel ein Stickstoffdioxid-haltiges Gas ist. Ein solches Oxidationsverfahren ist in der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 02 851 beschrieben. Unter Wirbelschicht soll dabei – ohne auf diese Art der Erzeugung beschränkt zu sein – die Erscheinung verstanden werden, die zu beobachten ist, wenn auf waagrechten, perforierten Böden lagerndes feinkönigiges Schüttgut von unten von Gasen, als Wirbelmittel bezeichnet, durchstromt wird.

Eine insbesondere bevorzugte Klasse oxidativ modifizierter Oligosaccharide sind oxidierte Dextrose-Derivate. Dextrose sind beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärke erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500 000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Malodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und TrockenGlucoselirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30 000 g/mol. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung 94 19 091 beschrieben. Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextreine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidiern. Derartige oxidierte Dextreine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 232 202, EP-A-0 427 349, EP-A-0 472 042 und EP-A-0 542 496 sowie aus den internationalen Patentanmeldungen WO 92/18542, WO 93/08251, WO 93/16110, WO 94/28030, WO 95/07303, WO 95/26191 und WO 95/20608 bekannt.

Ebenfalls bevorzugt ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 00 018. Bevorzugtes Monomer in diesem nach oxidativer Modifikation erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzenden Oligosaccharid ist Glukose. Der mittlere Oligomerisierungsgrad, der als analytisch zu ermittelnde Größe auch gebrochene Zahlenwerte annehmen kann, liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 20, insbesondere 2 bis 10. Das vorzugsweise als Builder beziehungsweise Cobuilder eingesetzte Oligosaccharid ist an seinem ursprünglich reduzierenden Ende oxidativ unter Verlust eines C-Atoms modifiziert worden. Falls das ursprünglich reduzierende Ende des Oligosaccharids eine Anhydroglukose-Einheit gewesen ist, liegt nach Modifikation eine Arabinonsäure-Einheit vor:



Diese oxidative Modifikation kann beispielsweise mit Hilfe von Fe-, Cu-, Ag-, Co- oder Ni-Katalysatoren, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 92/18542 beschrieben, mit Hilfe von Pd-, Pt-, Rh- oder Os-Katalysatoren, wie in der europäischen Patentschrift EP 0 232 202 beschrieben, oder mittels eines Chinon/Hydrochinon-Systems im alkalischen unter Zusatz von Sauerstoff und gegebenenfalls Nachbehandlung mit Wasserstoffperoxid erfolgen. Bei dem mittels derartiger Oxidationsverfahren modifizierbaren Oligosaccharid-Ausgangsstoff handelt es sich vorzugsweise um ein Oligosaccharid mit einem Dextrose-Equivalent (DE) im Bereich von 20 bis 50. Brauchbar sind insbesondere sogenannte Glukoselirupe (DE 20–37) und die oben erwähnten Dextreine, die beide durch partielle Hydrolyse von Stärke, die nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden kann, zugänglich sind und die als solche oder in höherpolymere Form, beispielsweise als Stärke in obengenannten Oxidationsverfahren eingesetzt werden können, wenn unter den Bedingungen der Oxidation auch ein entsprechender Abbau der Polymerkettenstruktur

DE 199 36 613 A 1

der Stärke stattfindet. Vorzugsweise weisen die so oxidativ modifizierten Oligosaccharide am ursprünglich reduzierten Ende statt der Gruppe -CH(OH)-CHO eine Gruppe -COOH auf.

In erfundungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln ist vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 8 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 6 Gew.-% des oxidativ modifizierten Oligosaccharids, das normalerweise in Form seines Alkalialzes ein gesetzt wird, enthalten. Im Rahmen der erfundungsgemäßen Verwendung und des erfundungsgemäßen Waschverfahrens sind Konzentrationen an oxidativ modifiziertem Oligosaccharid in der Waschflotte von 0,001 Gew.-% bis 0,05 Gew.-% bevorzugt.

In besonderem ist es bevorzugt, wenn das lösliche Buildersystem gemäß einer der beschriebenen Ausführungsformen weniger als 40 Gew.-% des gesamten Mittels ausmacht; und das Alkaliproduct des Mittels in dem Bereich von 7,0 bis 10 11,4 liegt.

Das Alkaliproduct ist eine Größe, die Aussagen über die Alkalität von Wasch- oder Reinigungsmitteln zuläßt. Zur Bestimmung des Alkaliproducts wird eine pH-Titration einer 10 Gew.-% igen Lösung des Mittels in Wasser mit einer pH-Elektrode und 1,0 molarer Salzsäure durchgeführt. Dabei errechnet sich das Alkaliproduct wie folgt:

$$15 \quad \text{Alkaliproduct} = \frac{10 \cdot 0,4 \cdot V}{E \cdot 6} + \text{Anfangs-pH}$$

- V: Verbrauch an 1,0 molarer HCl bei pH = 10 (in ml)
- E: Einwage in g
- 20 Anfangs-pH: pH der 10gew.-%igen Lösung
 - Liegt das Alkaliproduct über 10, so läßt es Aussagen über den Anfangs-pH sowie über das Puffervermögen der Lösung zu; liegt es bei oder unter 10, so ist es identisch mit dem Anfangs-pH, Aussagen über das Pufferverhalten der Lösung sind aus der Größe dann nicht möglich.
 - Das Alkaliproduct der erfundungsgemäßen Mittel liegt in dem Bereich von 7,0 bis 11,4. Vorzugsweise liegt es in dem Bereich 8,5 bis 11,2, wobei die Mittel in einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ein Alkaliproduct von $10,7 \pm 0,4$ aufweisen.
 - Bei den im Buildersystem eingesetzten Alkalicarbonaten handelt es sich vorzugsweise um Natrium- und/oder Kaliumcarbonat, wobei insbesondere die Einsatz von Natriumcarbonat bevorzugt ist. Dabei wird der Gehalt an diesen Alkalicarbonaten vorzugsweise so gewählt, daß der Gehalt an in der Waschflotte aktivem Alkalicarbonat 10 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%, des gesamten Mittels ausmacht.
- 25 Bei den polymeren Polycarboxylaten handelt es sich vorzugsweise um Homo- oder Copolymeren, die Acrylsäure- und/oder Maleinsäureeinheiten enthalten. Im Rahmen dieser Erfindung werden besonders bevorzugt Homopolymeren eingesetzt, wobei hier wiederum Polycarboxylate bevorzugt sind. Üblicherweise werden die Polycarboxylate in Form von Natriumsalzen eingesetzt. Insbesondere Polycarboxylate, die bevorzugt eine Molekulmasse von 3000 bis 8000 und besonders bevorzugt von 4000 bis 5000 g/mol aufweisen, haben sich als erfundungsgemäß besonders gut geeignet erwiesen. Bei den in dieser Schrift für polymeres Polycarboxylat angegebenen Molmassen handelt es sich um gewichtsmittlere Molmassen M_w , die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polycarboxylatsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen. Diese polymeren Polycarboxylate sind in einer bevorzugten Ausführungsform in dem Mittel vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%, insbesondere von 2 bis 6,5 Gew.-%, enthalten.

- 30 Die erfundungsgemäß hergestellten Mittel können auch die üblicherweise als Cobuilder eingesetzten copolymeren Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure, enthalten, die eine Molmasse zwischen 20 000 und 70 000 g/mol aufweisen. Als besonders geeignet haben sich dabei Copolymeren der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymeren auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise in der EP-727448 Allyloxybenzolsulfonsäure und Methylallylsulfonsäure, als Monomer enthalten. Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomericenheiten, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A-43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C-42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymeren sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und DE-A-44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise 55 Acrolein und Acrylsäure/Acrylicsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen. In einer bevorzugten Variante werden dabei sowohl diese Copolymeren als auch die oben beschriebenen Polycarboxylate in dem Verfahren eingesetzt, wobei das Verhältnis des Polycarboxylats zu dem Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymeren in dem Bereich 2 : 1 bis 1 : 20, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 15, liegt. Der Gehalt solcher langketiger Polycarboxylate in den Mitteln liegt vorzugsweise bei maximal 5 Gew.-%. In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel neben dem polymeren Polycarboxylat mit einer Molmasse kleiner 10 000 g/mol kein weiteres Polymer der Acrylsäure, insbesondere auch kein Copolymer der Acrylsäure mit Maleinsäure.
- 60 Dabei können die beschriebenen als Cobuilder geeigneten Homo- und Copolymeren der Acrylsäure auch in Mischung mit den bereits weiter oben beschriebenen oxidativ modifizierten Oligosacchariden vorliegen. Es sind in einzelnen Ausführungsformen dabei insbesondere Mischung der homopolymeren Polycarboxylate mit oxidativ modifizierten Oligosacchariden als auch Mischungen der beschriebenen Copolymeren mit diesen Polysacchariden bevorzugt.

- 65 Bei den Alkaliscavulatien handelt es sich in erfundungsgemäß bevorzugten Ausführungsformen um amorphe Natriumsilicate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche lösungsverzögert sind und Sekundärwaschegenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber her-

DE 199 36 613 A 1

kömlichen amorphen Natriumsilicate kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Über trocknung hervorgerufen werden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röhrenarmorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silicate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Bildereigenschaften führen, wenn die Silicatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwascene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röhrenarmomorphe Silicate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 00 242 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silicate, compoundierte amorphe Silicate und über trocknete röhrenarmomorphe Silicate. Granulare amorphe Alkalisisolate mit Schüttgewichten von mindestens 700 g/l lassen sich beispielsweise nach einem in der Patentanmeldung WO 97/34977 beschriebenen Verfahren herstellen, das von der Sprüh trocknung ausgeht und die Verdichtung des sprühgetrockneten Beads einschließt. Dabei wird das sprühgetrocknete Bead vermahlen und gleichzeitig oder anschließend unter Zugabe eines flüssigen Granulierhilfsmittels granuliert, wobei Schüttgewichte von mindestens 700 g/l – bis hin zu überhalb 1000 g/l – eingestellt werden.

Insbesondere können die Alkalisisolate erfindungsgemäß auch in Zubereitungsformen eingesetzt werden, in denen sie gemeinsam mit Alkalicarbonat vorliegen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden kristalline, schichtförmige Natriumsilicate der allgemeinen Formel $\text{Na}_x\text{Si}_y\text{O}_{z+k} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugt Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Vorzugsweise kristalline Schichtsilicate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch 6-Natriumdisilicate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

Unabhängig davon, welches Alkalisisolat eingesetzt wird, beträgt der Gesamtgehalt an Alkalisisolat in den Mitteln vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Eine weitere Komponente des Buildersystems bildet Phosphonate. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxy-alkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiaminetetraethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindervermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden. Derartige Phosphonate sind in den Mitteln üblicherweise in Mengen von 0,05 bis 2,0 Gew.-% enthalten, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-%.

Aluminosilicate sind in den Mitteln nicht oder nur in geringen Mengen enthalten. Wenn sie enthalten sind, dann jedoch nicht wegen ihrer wasserenthinderten Wirkung oder ihrer Trägerfunktion. Sie können lediglich dann enthalten sein, wenn sie als Granulierhilfsmittel, beispielsweise zur Abpuderung, verwendet werden. Dementsprechend liegt der Gehalt an kristallinen Aluminosilicaten in den Mitteln bei weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise sogar bei weniger als 3 Gew.-%. Als Aluminosilicate werden dabei vorzugsweise die Zeolith A, P, X und Y eingesetzt. Geeignet sind jedoch auch Mischungen aus A, X, Y und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP (z. B. Doucile A24®; Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Von besonderem Interesse ist auch ein cokristallisiertes Natrium/Kalium-Aluminosilicat aus Zeolith A und Zeolith X, welches als VEGOBOND AX® (Handelsprodukt der Firma Condea Augusta S. P. A.) im Handel erhältlich ist.

Dabei ist es bevorzugt, wenn die Builderkomponenten größtenteils in dem sprühgetrockneten Basisgranulat enthalten sind. Insbesondere ist es im Sinne der Erfindung vorteilhaft, wenn Alkalisisolat, polymeres Polycarboxylat, Phosphonat und zumindest ein Teil des Alkalicarbonats in dem sprühgetrockneten Basisgranulat enthalten sind. Diese Komponenten können dann bereits bei der Sprüh trocknung als Träger fungieren.

In einer weiteren ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel ein Phosphat-basiertes Buildersystem. Bei dem hier eingesetzten Phosphat, kann es sich um Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogenidiphosphat, Pentanatriumtriposphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat, oligomeres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungsgraden im Bereich von 5 bis 1000, insbesondere von 5 bis 50, sowie um Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen handeln. Insbesondere ist es jedoch bevorzugt, wenn das Pentanatriumtriposphat, auch Natriumtripolyphosphat oder kurz STP bzw. STPP genannt, eingesetzt wird.

Neben diesen erfindungswesentlichen Bestandteilen können die Mittel weitere in Waschmitteln übliche Bestandteile aufweisen. Hier sind insbesondere kationische, zwitterionische und amphoore Tenside, vor allem aber nichtionische Tenside zu nennen.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Aromen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverweigt sein kann bzw. lineare und methylverweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxakoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Aromen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise $C_{12}-C_{14}$ -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_7-C_{11} -Alkohole mit

7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₇-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₃-C₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethyoxylate weisen eine eingezeichnete Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können – wie oben beschrieben – auch Fetalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-)Fetalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch Alkylglykoside der allgemeinen Forme RO(G)_x, in der R einen primären geradketigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, 10 vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykooseeinheit mit 5 oder 6 C Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl – die als analytisch zu bestimmende Größe auch gebrochene Werte annehmen kann – zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I), in der R¹CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxylalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht:



Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, 25 insbesondere von der Glucose ab. Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R⁴ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylyrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R⁵ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylyrest oder einen Arylyrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R³ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylyrest oder einen Arylyrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁-C₄-Alkyl- oder Phenylester bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylykette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO 95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureame überführt werden.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fetalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkykkette, insbesondere Fettsäurealkylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Als Niotenside sind C₁₂-C₁₈-Fettsäuremethylester mit durchschnittlich 3 bis 15 EO, insbesondere mit durchschnittlich 5 bis 12 EO bevorzugt, während als Bindemittel – wie oben beschrieben – vor allem hoher ethoxylierte Fettsäuremethylester eingesetzt werden. Insbesondere C₁₂-C₁₈-Fettsäuremethylester mit 10 bis 12 EO können sowohl als Tenside als auch als Bindemittel eingesetzt werden.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fetalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen und zwei hydrophobe Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden jedoch unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur dimere, sondern auch trimere Tenside verstanden.

Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischerather gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-43 21 022 oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-trisulfat- und -ethersulfat gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 03 061. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 13 391 zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die ge-

nannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen.

Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie in den internationalen Patentanmeldungen WO-A-95/19953, WO-A-95/19954 und WO95-A-1/19955 beschrieben werden.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrhydrat, das Natriumperboratmonohydrat und das Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxyphosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaute Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloinimopersäure oder Diperododecanisäure. Wie bereits weiter oben ausgeführt wird in einer bevorzugten Ausführungsform Natriumpercarbonat als Bleichmittel eingesetzt.

Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen zählen Vergrauungshemmstoffe (Schmuzräger), Schaumminhibitoren, Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie Neutralsalze wie Sulfate und Chloride in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsäze.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoicäsuren ergeben, eingesetzt werden. Geeignete sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acyierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylhexylendiamin (TAED), acyierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acyierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoysuccinimid (NOSI), acyierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBRS), Carbäureanhydride, insbesondere Phthaläureanhydrid, acyierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und Enoester sowie acetylierte Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acyierte Zuckerderivate, insbesondere Pentacetylglukose (PAG), Pentacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylflactose sowie acetyfierte, gegebenenfalls N-alkylierte Glucanen und Gluconolacton, und/oder N-acyierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcyclastam. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 770 beschriebenen Acylacillame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schaumminhibitoren zuzusetzen. Als Schaumminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettäuren aufweisen. Geeignete nichtiontische Schaumminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeinen, ggf. silanierter Kiesel säure sowie Paraffine, Wachs, Mikrokristallwaxche und deren Gemische mit silanierter Kiesel säure oder Bistearylethylenamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schaumminhibitoren verwendet, z. B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schaumminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schaumminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

Insondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylenamiden bevorzugt.

Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Auch Oxireduktasen sind geeignet.

Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pflanzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus licheniformis* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutininasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektininasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanases und β -Glucosidasen, die auch Cellobiosen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich die verschiedenen Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil des Enzyms, Enzymmischungen oder Enzymgranulat kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Zusätzlich zu Phosphonaten können die Mittel noch weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Außer Calciumsalzen dienen auch Magnesiumsalze als Stabilisatoren. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H₃BO₃), der Metaborosäure (HBO₂) und der Pyroborsäure (Tetraborosäure H₂Bo₇O₄).

Vergrauungshemmstoffe haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Lein, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen

sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärke usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylkarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon bei spielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

- Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostibendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-amino-4-morpholin-1,3,5-triaziinyl-6-amino)stiben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinolo-Gruppe eine Diethanolamino-Gruppe, eine Methyaminogruppe, eine Aminogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Thiaminogruppe, einer Aminogruppe oder einer 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyrole anwesend sein, z. B. die Alkalosalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Beispiele

- Zur Herstellung erfundsgemäßer Mittel wurden sprühgetrocknete Turmpulver mit einer Zusammensetzung gemäß Tabelle 1 hergestellt. Dazu wurde ein Slurry, in dem als saurer Vorläufer Sulfinsäuren, Fettsäuren und Phosphorsäuren vorgelegt wurden, mit einem Überschuß an Natriumcarbonat umgesetzt. Anschließend wurde der Slurry sprühgetrocknet. Durch Wählen einer geeigneten Slurry-Zusammensetzung wurden Turmpulver entsprechend der Zusammensetzung E1-E3 erhalten (Tabelle 1).

Tabelle 1

Zusammensetzung des sprühgetrockneten Turmpulvers [Gew.-%]

	Zusammensetzung	E1	E2	E3
	Alkylbenzolsulfonat	15,0	15,0	15,0
	Seife	2,0	2,7	1,8
	Natriumcarbonat	30,0	40,0	15,0
	Silikat	7,0	8,0	15,0
	Polyacrylat	6,5	8,0	-
	HEDP	0,3	0,4	0,4
	Natriumsulfat	29,5	14,0	44,0
	Wasser	9,0	11,0	6,5
	Rest	0,7	0,9	2,3
	Schüttgewicht (g/l)	330	370	340

Silikat: amorphes Natriumsilicat mit $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 2,4$

Polyacrylat: Norasol LMW 45N®; Polyacrylsäure, Natrium-Salz; $M = 4500 \text{ g/mol}$; Handelsprodukt der Firma NorsoHaas

HEDP: Hydroxyethandiphosphonat

DE 199 36 613 A 1

Tabelle 2

Compoundiertes Turmpulver [Gew.-%]

	E1	E2	E3
Turmpulver	86,5	78,0	55,0
Arliconsäure	10,0	13,0	1,8
C _{12/16} -Fettalkoholethoxylat (EO = 7)	-	4,0	1,25
Natriumcarbonat	2,0	2,5	1,25
Natriumtripolyphosphat	-	-	37,5
Natriumsulfat	1,5	2,5	3,2
Schüttgewicht (g/l)	370	420	430

Zur Anreicherung des Turmpulvers mit Tensid, wurde das Basisgranulat in einem Mischer (CB-Mischer; Firma L-5
dige) mit Natriumcarbonat und Natriumsulfat bzw. Natriumtripolyphosphat beaufschlagt. Auf diese Mischung wurde Al-10
kylbenzolsulfinsäure (Arliconsäure) und in E2 und E3 zusätzlich das Niotensid aufgesprüht. Es bildeten sich die in Ta-15
belle 2 angegebenen Compounds, denen nachträglich weitere Waschmittelinhaltstoffe, wie im Falle von E1 und E3
Bleichmittel, sowie Duftstoffe, Enzyme und optische Aufheller nachträglich zugemischt wurden. Die Zusammensetzung
der resultierenden Waschmittel ist in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Zusammensetzung der resultierenden Waschmittel [Gew.-%]

	E1	E2	E3
Alkylierbzenolsulfonat	12	21	8
C _{12/16} -Fettalkoholethoxylat (EO=7)	2	3,5	4,2
Seife	1	1,5	0,8
Natriumcarbonat	15	26	8,0
Disilicat 2,4	2,5	5	6,5
Polyacrylat	2,5	4,5	-
HEDP	0,1	0,2	0,2
Natriumperborat tetrahydrat	12	-	17
TAED	4	-	2
Natriumsulfat	42	25	18,5
Natriumtripolyphosphat	-	-	30
Wasser	4	7,5	3
sonstige Salze	5,4	5,8	1,8
Schüttgewicht (g/l)	560	770	450

Die so erhaltenen Waschmittel sind gut rieselfähig, lagerstabil und lassen sich hervorragend in die Wäschemaschine einspülen. Mit den Mitteln E1 und E2 wurden die folgenden Tests zum Einspül- und Rückstandsverhalten durchgeführt:

L-Test

Zur Bestimmung des Rückstandsverhaltens bzw. des Löslichkeitsverhaltens wurden in einem 2 l-Becherglas 8 g des zu testenden Mittels unter Röhren (800 U/min mit Laborrührer/Propeller-Rührkopf 1,5 cm vom Becherglasboden entfernt zentriert) in 1 l Wasser eingestreut und 1,5 Minuten bei 30°C gerührt. Der Versuch wurde mit Wasser einer Härtete von 16°d durchgeführt. Anschließend wurde die Waschlauge durch ein Sieb (80 µm) abgegossen. Das Becherglas wurde mit sehr wenig kaltem Wasser über dem Sieb ausgespült. Es erfolgte eine 2fach-Bestimmung. Die Siebe wurden im Trockenschrank bei 40°C ± 2°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Waschmitteldrückstand ausgewogen. Der Rückstand wird als Mittelwert aus den beiden Einzelbestimmungen in Prozent angegeben. Bei Abweichungen der Einzelergebnisse um mehr als 20% voneinander werden üblicherweise weitere Versuche durchgeführt; dies war bei den vorliegenden Untersuchungen aber nicht erforderlich.

R-Test

- 15 In einer Bottichwaschmaschine (TYP Arcelik) wurden zunächst 30 l Wasser eingelassen, 90 g des Mittels hinzugegeben und durch Röhren gelöst. Anschließend wurde die Wäsche, bestehend aus verschiedenen dunkelblument pflegeleichten Feinwäscheartikel aus Wolle, Baumwolle, Polyamid und Polyacrylnitril eingelegt und die Maschine auf eine Temperatur von 30°C aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde die Wäsche 18 Minuten durch Betätigen des Bewegers gewaschen, am Anschluß daran die Waschlauge abgelassen, dreimal mit je 30 l Wasser gespült und die Wäsche 15 Sekunden geschleudert. Die Wäsche wurde mit einem Infrarotsstrahler getrocknet und von 5 geschulten Personen nach folgendem Schema benotet (Mittelwertbildung):
 Note 1: einwandfrei, keine erkennbaren Rückstände
 Note 2: tolerierbar, vereinzelte, noch nicht störende Rückstände
 Note 3: erkennbare, bei kritischer Beurteilung bereits störende Rückstände
 25 Note 4: deutlich erkennbare und störende Rückstände in steigender Anzahl und Menge

E-Test

Zur Bestimmung des Einspülverhaltens wurden die Waschmittel in Haushaltstrommelwaschmaschinen mit Einspülabschüttlade bei einem Wasserdruk von 0,5 bar getestet. Testmaschine war eine Miele W918. Es wurden 5 Bestimmungen durchgeführt. Aus den Resultaten wurde dann der unten angegebene Mittelwert gebildet. Dazu wurden 80 g der Mittel pro Waschvorgang in die Einspülkammer gegeben. Das Leitungswasser, mit dem die Mittel in die jeweilige Maschine, welche mit 3,5 kg Trockenwäsche belegt war, eingespült wurde, besaß eine Wasserhärtete von 16°d. Nach beendeter Einspülung wurden die Waschmitteldrückstände aus der Einspülabschüttlade und der Einspülkammer getrennt mit einem Gummiwischer auf ein Uhrglas gegeben und ausgewogen. Von diesen feuchten Rückständen wurden 30% Feuchtigkeit subtrahiert. Die "Trockendrückstände" aus Schublade und Kammer wurden addiert und aus der Summe der Mittelwert gebildet, der in der Tabelle 4 angegeben ist.

Klumptest

- 40 Die Rieselfähigkeit der erfundungsgemäßigen Mittel wurde mit Hilfe eines Klumptests überprüft. Hierzu wurden 15 ml des jeweiligen Compounds in einen 25 ml Messzylinder abgemessen und in einen Edelstahlzylinder, der in einer Porzellanschale stand, überführt. Dann wurde ein Edelstahlstempel, ohne daß das Pulver zusammengedrückt wurde, in den Zylinder eingesetzt und mit einem Gewicht von 500 g belastet. Nach 30 Minuten bzw. 24 Stunden wurde das Gewicht entfernt, der Zylinder angehoben und das Mittel mit dem Stempel herausgedrückt. Der Test wurde bei Raumtemperatur bzw. bei 40°C durchgeführt. Zerfall der Preßling beim Herausdrücken, so wird der Klumptest mit "0" benotet. Ansonsten wird auf die Schale mit dem Preßling ein Gefäß gesetzt in das soviel Wasser gegeben wird, bis der Preßling zerbricht. Die benötigte Wassermenge wird in Gramm als Klumptestnote angegeben (Tabelle 4).

Tabelle 4

Ergebnisse der Tests zum Auflöseverhalten

	E1	E2	E3
E-Test [g]	0	6	3
L-Test [%]	4,1	4,7	4,5
R-Test [Note]	2,7	3,1	3,7
Klumptest [g]	70	0	0

Die untersuchten Mitteln zeigten bei allen Tests (wie in Tabelle 4 angegeben) befriedigende bis sehr gute Ergebnisse.

65

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung eines teilchenförmigen Waschmittels, das im wesentlichen kein Aluminosilikat ent-

DE 199 36 613 A 1

- hält, dadurch gekennzeichnet, daß auf einem Waschmittelbestandteil, der Anionentsid und Buildersubstanzen enthält, zur Erhöhung des Anionentsidgehalts eine Anionentsidsäure aufgesprüht wird.
2. Verfahren zur Herstellung eines teilchenförmigen Waschmittels nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in mindestens 2 verschiedenen Fehlervorschriften Anionentsidsäuren zugegeben werden.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Anionentsidsäure in einem Misch器 auf einem Waschmittelbestandteil, der Anionentsid und Buildersubstanzen enthält, aufgesprüht wird und gleichzeitig mit dem Aufsprühen granuliert wird.
4. Verfahren zur Herstellung eines teilchenförmigen Waschmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Waschmittelbestandteil, der Anionentsid und Buildersubstanzen enthält, um ein sprühgetrocknetes Basisgranulat handelt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Anionentsidsäure in Mischung mit nichtionischen Tensiden versprüht wird.
6. Verfahren zur Herstellung eines teilchenförmigen Waschmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß
- a) ein Slurry, der zur Sprühgetrocknung geeignete Waschmittelbestandteile enthält, in einem Trockenturm versprüht und auf einen Wassergehalt von maximal 20 Gew.-% getrocknet wird,
 - b) das sprühgetrocknete Basisgranulat mit einem Alkalizalz vermischt wird,
 - c) auf das Gemisch eine Anionentsidsäure aufgesprüht wird,
 - d) dem Compound optional weitere Granulate zugesetzt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß dem Mittel ein Compound, das nichtionische Tenside enthält, und/oder ein Compound, das Bleichmittel enthält, zugesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Basisgranulat bei der Sprühgetrocknung auf einen Wassergehalt von maximal 15 Gew.-%, vorzugsweise von maximal 12 Gew.-%, getrocknet wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung des in Schritt a) eingesetzten Slurries eine Anionentsidsäure verwendet wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das sprühgetrocknete Basisgranulat ein Schüttgewicht aus dem Bereich 300–600 g/l aufweist und das Compound nach Schritt c) ein im Vergleich zu dem Basisgranulat erhöhtes Schüttgewicht aufweist, wobei das resultierende Waschmittel ein Schüttgewicht aus dem Bereich 400 bis 900 g/l aufweist und das Schüttgewicht bei der Compoundierung vorzugsweise um mindestens 50 g/l steigt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem im Schritt b) zugesetzten Alkalizalz um ein Alkalicarbonat oder ein Alkalisulfat oder ein Alkaliphosphat, insbesondere ein Alkalitripolyphosphat, oder Mischungen aus diesen Salzen handelt.
12. Teilchenförmiges Waschmittel, das im wesentlichen kein Aluminosilicat enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Basisgranulat enthält, das im wesentlichen sprühgetrocknet ist, dessen Anionentsidgehalt jedoch nach der Sprühgetrocknung nochmals erhöht wurde.
13. Teilchenförmiges Waschmittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es ein lösliches Buildersystem aufweist.
14. Teilchenförmiges Waschmittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß es ein lösliches Buildersystem aufweist, daß Cobuilder aus der Gruppe, die besteht aus polymerem Polycarboxylat mit einer Molmasse kleiner 10 000 g/mol, copolymerem Polycarboxylat mit Molmassen aus dem Bereich 20 000 bis 70 000 g/mol, oxidativ modifiziertem Oligosaccharid und Mischungen dieser Komponenten.
15. Teilchenförmiges Waschmittel nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß es ein lösliches Buildersystem aufweist, daß im wesentlichen Alkalisilicat mit einem Modul $M_2O : SiO_2$, wobei M für ein Alkalimetallion steht, aus dem Bereich von 1 : 1,7 bis 1 : 3,3, Alkalicarbonat, polymeres Polycarboxylat mit einer Molmasse kleiner 10000 g/mol, zur Komplexbildung befähigtes Phosphonat und gegebenenfalls eine sauer wirkende Komponente enthält.
16. Teilchenförmiges Waschmittel nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß es ein lösliches Buildersystem aufweist, daß im wesentlichen Alkalisilicat mit einem Modul $M_2O : SiO_2$, wobei M für ein Alkalimetallion steht, aus dem Bereich von 1 : 1,7 bis 1 : 3,3, Alkalicarbonat, oxidativ modifiziertes Oligosaccharid, zur Komplexbildung befähigtes Phosphonat und gegebenenfalls eine sauer wirkende Komponente enthält.
17. Teilchenförmiges Waschmittel nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das lösliche Buildersystem weniger als 40 Gew.-% des gesamten Mittels ausmacht und das Alkaliproduct des Mittels in dem Bereich von 7,0 bis 11,4 liegt.
18. Teilchenförmiges Waschmittel nach einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß Alkalisilicat, polymeres Polycarboxylat bzw. oxidativ modifiziertes Oligosaccharid, Phosphonat und zumindest ein Teil des Alkalicarbonats in dem sprühgetrockneten Basisgranulat enthalten sind.
19. Teilchenförmiges Waschmittel nach einem der Ansprüche 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Mittel Alkalisilicat in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 3 bis 10 Gew.-%; Alkalicarbonat in solchen Mengen, daß der Gehalt an in der Waschflotte aktiver Alkalicarbonat 10 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 25 Gew.-% beträgt, polymeres Polycarboxylat bzw. oxidativ modifiziertes Oligosaccharid in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 2 bis 6,5 Gew.-%; Phosphonat in Mengen von 0,05 bis 2,0 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-%, und sauer wirkende Komponente in Mengen von 0 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, enthalten ist.
20. Teilchenförmiges Waschmittel nach einem der Ansprüche 12 bis 14 bzw. 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß es ein auf Natriumtripolyphosphat basiertes Buildersystem enthält.

- Leerseite -